UEBER EINWIRKUNG VON CYANESSIGSÄUREAETHYLESTER AUF MONO-NITRO-DIAZOBENZOLSALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER GROSSHERZOGL. UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

P. W. UHLMANN

AUS ANNABERG i. S.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).

1894.

Referent Herr Prof. Dr. Michaëlis.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0206

Die interessanten Condensationen von substituirten Fettsäureestern mit Diazoverbindungen veranlassten F. Krückeberg[1]), sich speciell mit den durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen und Homologen auf Cyanessigsäureäthylester erhaltenen Produkten zu beschäftigen. Krückeberg kommt zu dem Schluss, dass von genannten Produkten, die jeweilig in zwei Isomeren auftreten, die eine Modification (von ihm als β-Verbindung bezeichnet) nicht als Diazo- oder Azo-Verbindung, also Molekül mit doppelter Stickstoffkettung, sondern als Hydrazon oder Hydrazinderivat, also Verbindung mit einfacher Stickstoffkettung aufzufassen sei, während über die Constitution der anderen Isomeren der Versuch keinen Aufschluss geben konnte, da dieselbe (von Krückeberg als α-Verbindung bezeichnet) jedesmal im Processe der Untersuchung sich in die stabile (β-), als Hydrazon festgestellte Verbindung umlagerte. Die Umwandlung geschah bereits beim Erhitzen bis zur Schmelztemperatur, ebenso beim Kochen mit Alkohol oder Lösen der beiden Modificationen in Alkalilösung. Durch Zusatz von Mineralsäure im Ueberschuss fiel die α-, beim Einleiten von CO_2 die β-Verbindung aus. Es liegt hier also der Fall vor, dass Isomere, die in ihrem physikalischen Verhalten scharf unterschieden sind (z. B. Schmelzpunkte, Löslichkeit, Krystallisationsfähigkeit), so ausserordentlich leicht in einander übergehen, dass eine Structur-Isomerie als wahrscheinlich angenommen werden kann, ohne bisher bewiesen zu sein. Es zeigte sich nun bei der Ortho- und Para-Tolylverbindung ein Unterschied im physikalischen Verhalten analoger Substanzen, der auf der Stellung des Substituenten zum Stickstoff des Ausgangsmaterials, also zur ursprünglichen Amido-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 49, 321—354.

gruppe, zu beruhen schien. Auf Grund dieser Wahrnehmung veranlasste mich Hr. Prof. Dr. E. von Meyer, zu versuchen, diesen etwaigen Einfluss der Stellung von Substituenten zur ursprünglichen Amidogruppe durch eine specielle Untersuchung aufzuklären. Es lag aus praktischen Gründen nahe, als Ausgangsmaterialien möglichst gut krystallisirende Substanzen zu wählen, die in Ortho-, Meta- und Para-Modification zu beschaffen waren, da jedenfalls im Allgemeinen gut krystallisirende Substanzen ebensolche Derivate geben. Als solche Ausgangsmaterialien boten sich zunächst die drei isomeren Mono-Nitroaniline $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}$ dar. Während die Amidophenole schon bei einigen Vorversuchen ungünstige Resultate lieferten, zeigten sich die Mononitroaniline als höchst geeignet. Vorversuche mit Pikraminsäure als Ausgangsmaterial gaben auch ziemlich ungünstige Resultate. Der Einfachheit halber soll im Folgenden, entsprechend Krückeberg's Bezeichnung, die labile Verbindung jedesmal als α-Verbindung, die stabile Verbindung jedesmal als β-Verbindung bezeichnet werden.

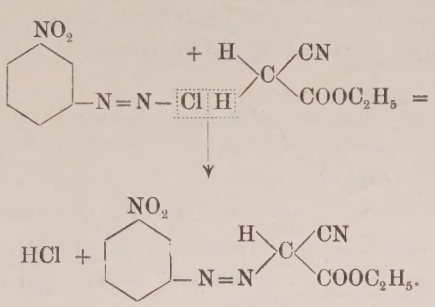
Einwirkung von Cyanessigester auf Diazo-meta-Nitrobenzolchlorid.

Zur Gewinnung des Diazo-m-Nitrobenzolchlorids wurden 13,9 Grm. m-Nitroanilin in 100 Grm. Alkohol gelöst (96% C_2H_5OH), dann die äquivalente Menge Salzsäure (10 Grm. von 40%) zugegeben, und die Lösung im Kältegemisch abgekühlt mit der entsprechenden Menge Amylnitrit (11,7 Grm.) versetzt.[1]) Das sich bildende Diazosalz wurde noch vor seiner Ausscheidung condensirt mit 11,3 Grm. Cyanessigester. Die Reaction geht in der Kälte ohne weiteres zwar vor sich und zeigt sich durch beginnende Ausscheidung nach Zugabe des Esters, doch ergaben vielfach wiederholte Versuche, dass Eingiessen der kalten, alkoholischen Lösung in ein etwa dreifaches Volumen Wasser und gelindes Erwärmen gleichzeitig besonders günstig auf Ausbeute und Bewirkung körniger Ausscheidung

[1]) Entsprechend Schmitt: Darstellung von Diazokörpern mittelst Alkylnitrit. Ber. **1**, 67. o-Diazophenol.

sich geltend machten. Aus 13,9 Grm. m-Nitroanilin erhielt ich 21 Grm. des Condensationsproduktes (76,3 % der Theorie). Bei Anwendung grösserer Quantitäten gestaltete sich das Ausbeuteverhältniss noch günstiger. Hinzufügen von Natriumacetatlösung zur Abstumpfung der Salzsäure hatte keinen weiteren Einfluss auf Ausscheidung. Nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen war die Ausscheidung beendet.

Die Reaction ist jedenfalls in folgender Weise zu denken:



Auf die angegebene Weise dargestellt, ergiebt sich die Verbindung direct als ein ziemlich grobkörniges, angenehm aromatisch riechendes, dunkelgelbes Krystallmehl, welches abgesaugt, gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 139°—140° zeigt und sich sehr leicht in Alkohol, weniger leicht in Benzol und Aether, schwerer in Ligroïn und spurenweise in Wasser löst. Das eigenthümliche Verhalten der Krückeberg'schen Verbindungen legte auch hier nahe, analoge Untersuchungen vorzunehmen, da sich ein ähnliches Verhalten des Moleküls vermuthen liess. Es wurden daher die Rohprodukte in verdünnter, alkoholischer Kalilauge gelöst unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, und ein Theil der filtrirten Lösung wurde unter starkem Rühren in verdünnte, wässrige Salzsäure eingegossen. Der andere Theil des Filtrates wurde mit Kohlendioxydgas übersättigt. Die alkalische Lösung zeigte einen braunrothen Farbenton und überzog sich schon beim Stehen an der Luft mit einem gelben Belag (Ausscheidung des freien Esters durch HNO_3, HNO_2, HCl und CO_2 der Laboratoriumsluft anzunehmen). Durch Eingiessen in Salzsäure entstand ein hellgelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 140°—141° zeigte. Eine geschmolzene

Probe nochmals geschmolzen zeigte nur noch den Schmelzp. 126°. Die Verbindung löste sich ziemlich schwer in Benzol beim Erwärmen auf 50° und wurde daraus in prachtvoll glänzenden, braunen Nadeln krystallisirt erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol (stets ohne Kochen der Lösung vorgenommen) wurde die Substanz in reinem Zustand erhalten und zeigte in den beiden letzten Krystallisationen constant den Schmelzp. 136°—137°. Eine geschmolzene Probe nochmals geschmolzen zeigte wieder als Schmelzp. 126°. Die Elementaranalyse wurde mittelst Kupferoxyd im Bajonnetrohr vorgenommen.

1. 0,2630 Grm. Substanz gaben 0,0923 Grm. H_2O u. 0,4720 Grm. CO_2.
2. 0,3696 Grm. Substanz gaben 0,1390 Grm H_2O u. 0,6895 Grm, CO_2.

Da die Vermuthung nahe lag, dass die Kryställchen trotz Trocknens bis zum constanten Gewicht noch etwas Benzol mechanisch eingeschlossen enthielten, so wurde ein Theil der fein zerriebenen Substanz nochmals scharf getrocknet (110°); die nochmalige Gewichtsabnahme, sowie die Analyse lieferten die Bestätigung obiger Vermuthung.

3. 0,2670 Grm. Substanz gaben 0,1010 Grm, H_2O u. 0,4930 Grm. CO_2.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas gaben 0,3453 Grm. Substanz 63,8 Ccm. N bei 11° und 746 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
H	3,82	4,05	4,18	4,20 %
C	50,38	50,80	50,80	50,35 „
N	21,37	—	—	21,58 „ .

Die Fällung des Kaliumsalzes (alkoholische Lösung), bezüglich das Zerlegungsprodukt mittelst Einleiten von CO_2-Gas zeigte eine erheblich dunklere Färbung als die HCl-Fällung. Das Produkt wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet und zeigte dann den Schmelzp. 127°. Die Substanz löste sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol und wurde rein erhalten durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol sowie aus Benzol. In beiden Fällen erhielt ich einen Körper von demselben Schmelzpunkt. Aus Alkohol krystallisirt, ergiebt sich der Ester als ein hellbraunes Pulver von mikrokrystallinischen Aggregaten und dem Schmelzp. 124°—125° constant. Bei der Analyse im offnen Rohr (Substanz im Porzellanschiffchen verbrannt) ergaben:

0,4322 Grm. Substanz 0,1575 Grm. H_2O u. 0,8040 Grm. CO_2.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,1325 Grm. Substanz 24,8 Ccm. N bei 15° und 750 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
H	3,82	4,05 %
C	50,38	50,73 „
N	21,37	21,60 „.

Demnach liegt in den beiden Substanzen atomistisch dieselbe Verbindung vor, die sich jedoch äusserlich durch ganz verschiedenes physikalisches Verhalten kennzeichnet. Um dieses festzustellen, wurden folgende Versuche angestellt.

Eine Quantität des Rohproduktes wurde in alkoholicher Kalilauge gelöst; die filtrirte Lösung (50°—60° warm) abgekühlt, schied prächtige, gelbbraune Nadeln des Kaliumsalzes vom Ester ab. Das Kalisalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen.

1 Grm. reines Kaliumsalz, in destillirtem Wasser gelöst und mit reiner Salzsäure zerlegt (im Ueberschuss), gab eine Fällung, die gewaschen und getrocknet, genau bei 136°—137° schmolz.

1 Grm. reines Kaliumsalz, in destillirtem Wasser gelöst, mit CO_2 zerlegt, gab eine Fällung, die rein und trocken bei 124° bis 125° schmolz. Demnach hat also beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten das Umkrystallisiren den Schmelzpunkt nicht verändert. Ein Theil des hochschmelzenden, auf diese Weise erhaltenen Esters zeigte, zum zweiten Male geschmolzen, wiederum eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 125°, während der niedrig schmelzende Ester unverändert blieb, selbst beim Erhitzen auf 140°.

Beide Modificationen gaben mit alkoholischer Kalilauge dasselbe Kaliumsalz.

Die Fällung der Kalisalzlösung mit HCl schmolz stets bei 136°—137°, die Fällung mittelst CO_2 stets bei 124°—125°, gleichgültig, aus welcher Modification das Kaliumsalz dargestellt war.

Analog Krückeberg's Bezeichnung würde also der Ester vom Schmelzp. 136°—137° als α-Verbindung, der Ester vom Schmelzp. 124°—125° als β-Verbindung zu bezeichnen sein.

Einen wesentlichen Unterschied zeigten die beiden Isomeren in Bezug auf ihre Löslichkeit in Benzol.

35,33 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der α-Verbindung in Benzol enthielten 0,17 Grm. Substanz.

9,45 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der β-Verbindung in Benzol enthielten 0,51 Grm. Substanz. Demnach lösten von der

	α-Verbindung:	β-Verbindung:
100 Grm. Benzol	0,484 Grm.	5,705 Grm.

Es wäre also schon in den Löslichkeitsverhältnissen ein Trennungsmittel der beiden Isomeren gegeben, doch ist die Reindarstellung derselben aus dem Kaliumsalz bequemer und sicherer.

Salze.

Das Kaliumsalz krystallisirt mit Krystallwasser, das erst bei 110°—120° weggeht. Das Salz krystallisirt in orangefarbigen Nädelchen, die entwässert eine hochrothe Farbe annehmen.

Das Natriumsalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung ebenfalls mit Krystallwasser in seidenglänzenden Blättchen von gleicher Farbe wie das Kaliumsalz. Durch Entwässern wird es hellgelb gefärbt.

Beide Salze sind in heissem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer, in Aether und Benzol unlöslich. Die entwässerten Salze nehmen erst allmählich das Krystallwasser wieder auf und sind daher erst nach längerer Zeit wieder löslich.

Der Charakter der Salze wurde festgelegt durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes, das in Alkohol, Wasser, Aether und Benzol unlöslich ist.

1 Grm. reines Kaliumsalz wurde bei Gegenwart von etwas freiem Ester (um überschüssiges Alkali zu binden) in destillirtem Wasser gelöst, kalt mit wässriger Lösung von $AgNO_3$ versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann getrocknet als hellgelbes, amorphes Pulver gewonnen wurde. Die Silberbestimmung, durch Glühen des Salzes im Porzellantiegel vorgenommen, ergab folgendes:

1. 0,2165 Grm. Salz gaben 0,0640 Grm. Ag.
2. 0,2025 Grm. Salz gaben 0,0593 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Ag	29,27	29,52	29,29 %.

Das Molekül hat durch Eintritt der Nitrogruppe einen entschieden stärker sauren Charakter bekommen als die ein-

fache Phenylverbindung und deren Homologe, denn das Silbersalz zerlegt sich erst nach langem Kochen in Wasser unter Schwärzung. Die einbasische Natur des Esters wurde durch Darstellung von Derivaten weiter bestätigt.

Einwirkung von Äethyljodid auf trocknes Kaliumsalz.

16 Grm trocknes Kaliumsalz wurden mit 10 Ccm. absoluten Alkohols und 10 Grm. Jodäthyl im Einschlussrohr während 3 Stunden auf einer Temperatur von 140°—150° gehalten. Die Einwirkung zeigte sich durch Ausscheidung von KJ. Beim Erkalten schieden sich im Rohr lange Nadeln aus. Der Rohrinhalt wurde eingedampft und mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gelöst und heiss filtrirt. Aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln ab, von schwach bräunlicher Färbung. Mehrmals umkrystallisirt aus Alkohol, zeigten sie den Schmelzp. 148°—149°. Die Stickstoffbestimmungen ergaben für:

1. 0,2170 Grm. Substanz 37,5 Ccm. bei 756 Mm. Druck und 18°.
2. 0,2280 Grm. Substanz 40,5 Ccm. bei 760 Mm. Druck und 28°.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
N	19,31	19,85	19,45 %.

Es liegt also offenbar hier das Aethylderivat des Esters vor.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf trocknes Kaliumsalz.

In Anbetracht der hervorragenden Krystallisationsfähigkeit der Benzoylderivate im Allgemeinen wurde versucht, auch hier eine Benzoylgruppe in das Estermolekül einzuführen. 5 Grm. reines, entwässertes Kaliumsalz wurden in Benzolsuspension mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Nach 2 Stunden war die Umsetzung (erkannt am Verschwinden des rothen Estersalzes und Auftreten des weissen KCl) vollendet. Das Produkt wurde vollständig auf dem Wasserbade eingedampft, und durch Digeriren mit Wasser wurde das überschüssige Benzoylchlorid vollständig in Benzoësäure übergeführt und diese beim Trocknen wegsublimirt. Das

Produkt wurde gepulvert, mit heissem Wasser ausgewaschen (zur Entfernung von KCl) und getrocknet. Es löste sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol und wurde mit Thierkohle entfärbt, aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt, schliesslich erhalten als constant bei 174°—175° schmelzende, seideglänzende Blättchen von fast weisser Farbe.

0,5102 Grm. Substanz gaben 0,1807 Grm. H_2O und 1,1030 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
H	3,82	3,93 %
C	59,01	58,95 „.

Eine Veränderung des Schmelzpunktes beim Erhitzen auf 200° fand nicht statt, ebenso wurde die alkoholische Lösung durch Alkali nicht gefärbt. Es lag also ein neutrales Benzoylderivat vor.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf trocknes Kaliumsalz.

Weitere 5 Grm. entwässertes Salz wurden fein zerrieben, in Benzol suspendirt und $COCl_2$ eingeleitet. Wenn nicht eine Spaltung des Moleküls eintrat, so war zu erwarten, dass sich aus 2 Mol. des Kalisalzes und 1 Mol. $COCl_2$ 2KCl bildeten, und die beiden einwerthigen Reste durch die Gruppe $>C=O$ verbunden wurden. Die Reaction war nach Uebersättigung des Benzols mit $COCl_2$ und darauffolgendem $^1/_2$stündigem Kochen am Rückflusskühler beendet. Nach Abfiltriren vom gebildeten KCl und Eindampfen der braunen Benzollösung wurde das Produkt nochmals in Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, heiss gelöst und krystallisirte beim Erkalten der filtrirten Lösung in langen, braunen, stark glänzenden Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzp. 141°—142° zeigten.

0,2020 Grm. Substanz gaben 0,0710 Grm. H_2O u. 0,3765 Grm. CO_2.

Die Stickstoffbestimmung lieferte für 0,1600 Grm. Substanz 28,5 Ccm. N bei 12° und 749 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:
H	3,28	3,90 %
C	50,18	50,28 „
N	20,38	20,79 „.

Auch diese Verbindung veränderte ihre Farbe in alkoholischer Lösung mit Alkali nicht und blieb ebenso im Schmelzpunkt constant.

Einwirkung von Cyanessigester auf Diazo-para-Nitrobenzolchlorid.

Zur Darstellung der Para-Verbindungen wurde analog verfahren, wie zur Gewinnung der Meta-Verbindungen. Die Darstellung und Abscheidung des Esters verliefen in derselben Weise glatt. Das Rohprodukt ergab sich als eine ziemlich schwer absaugbare Masse von feinen, hellgelben Nädelchen, die gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 170°—172° zeigten. Die Ausbeute war wiederum zufriedenstellend, denn aus 25 Grm. Para-Nitranilin erhielt ich 44 Grm. des Condensationsproduktes.

Ein Theil des Produktes wurde nun in verdünnter, alkoholischer Kalilauge gelöst und filtrirt. Die dunkelrothe Lösung des entstandenen Kalisalzes wurde zur Hälfte unter starkem Rühren in verdünnte, wässrige Salzsäure gegossen und ergab ein hellgelbes Produkt, was abgesaugt und gewaschen in trocknem Zustande bei 170°—172° schmolz. Die filzartige Masse wurde zur Krystallisation in einem Gemisch von 6 Thln. Benzol und 1 Thl. absolutem Alkohol gelöst ohne starke Erwärmung, dann die Lösung filtrirt und im Becherglas vorsichtig mit Ligroïn überschichtet. Das Produkt löste sich ebenso wie das Meta-Produkt sehr leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, fast nicht in Ligroïn. Das gewöhnliche Verfahren der Krystallisation unter Anwendung von heissen, concentrirten Lösungen war hier nicht anwendbar, da hier durch Kochen in Benzol bereits eine Aenderung des Schmelzpunktes der Substanz eintrat. Das oben angegebene Verfahren der Ausscheidung aus einer kalten, gesättigten Lösung lieferte brauchbare Substanz. Infolge der allmählichen Diffusion schieden sich an der Mischungszone kleine, feine Nädelchen ab, und nach etwa 12 Stunden war ein erheblicher Theil des Esters gewonnen. Abgesaugt und getrocknet ergab sich das Produkt als eine ausserordentlich leichte, filzige Masse von gelber Farbe, welche bei 168° schmolz. Dasselbe Verfahren wiederholt angewandt, veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Interessant war

das Verhalten der Masse beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bei 168° wurde die Masse flüssig, bei 171°—172° erstarrte sie wieder, und bei 183°—185° schmolz sie von Neuem. Es war also offenbar eine Umwandlung in die zu vermuthende andere Modification vor sich gegangen. Dem Verhalten nach würde also diese Salzsäurefällung wiederum als labile, als α-Verbindung zu bezeichnen sein, da sie sich beim Schmelzen umlagerte. Wiederholte Schmelzproben gaben stets dasselbe Resultat.

Um diese andere Modification zu erhalten, leitete ich in den anderen Theil der Kalisalzlösung CO_2 ein. Die Bildung eines gelben Niederschlags und Entfärbung der dunkelrothen Lösung zeigten wieder eine Zerlegung des Salzes unter Abscheidung des freien Esters an. Nach Uebersättigung mit CO_2 und Abfiltriren ergab sich das Produkt, ausgewaschen und getrocknet, als ein feinkörniges Pulver von hellgelber Farbe, was den Schmelzp. 184° zeigte. Die Substanz löste sich leicht in Alkohol und heissem Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Aus Benzol wurde sie, wiederholt umkrystallisirt, in schönen gelben, seidenglänzenden Blättchen erhalten, die nunmehr constant bei 184° schmolzen und sich selbst beim Erhitzen auf 190° nicht mehr im Schmelpunkt änderten. Beim Erhitzen über 190° trat Zersetzung ein. Die Analysen der beiden Substanzen ergaben die Bestätigung der nach ihrer Darstellung in Bezug auf Isomerie gemachten Annahme.

1. 0,1825 Grm. der bei 184° schmelzenden (β)-Substanz gaben, im offnen Rohr im Schiffchen verbrannt, 0,0603 Grm. H_2O u. 0,3385 Grm. CO_2.

2. 0,3132 Grm. derselben (β)-Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 58,1 Ccm. N bei 14° und 750 Mm. Druck.

3. 0,0775 Grm. der bei 168° schmelzenden (α)-Substanz gaben 14,5 Ccm. N bei 15° und 749 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		β-Verb.:	α-Verb.:
H	3,82	3,67 %	—
C	50,38	50,63 „	—
N	21,37	21,50	21,55 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse zeigten sich auch hier denen der Meta-Verbindungen entsprechend.

13,80 Grm. bei 18° gesättigter Lösung enthielten 0,07 Grm. der β-Verbindung in Benzol gelöst.

18,95 Grm. bei 18° gesättigter Lösung enthielten 0,03 Grm. der α-Verbindung in Benzol gelöst. Es lösen demnach von der

	β-Verbindung:	α-Verbindung:
100 Grm. Benzol bei 18°	0,51 Grm.	0,16 Grm.

Die Löslichkeit ist also bei weitem geringer als die der Meta-Modificationen; das Verhältniss der Löslichkeit der β-Verbindung zu derjenigen der α-Verbindung ist hier etwa nur 3 : 1, während es in der Meta-Reihe 12 : 1 war.

Der saure Charakter des Esters wurde festgestellt durch Darstellung und Analyse von Salzen.

Salze.

Das Kalisalz krystallisirt aus heisser, alkoholischer Lösung ohne Krystallwasser in mikroskopischen Nädelchen, die intensiv blaue Interferenzerscheinungen zeigen. Die Lösung des Salzes ist dunkelkirschroth und zeigt braune Fluoreszenz. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz in voluminösen, braunen Flockenaggregaten, anscheinend mit viel Krystallwasser, was schon beim Absaugen entweicht. Beim Zerreiben des entwässerten, braunen Salzes treten auch die blauen Interferenzerscheinungen auf. Das Kalisalz rein krystallisirt zu erhalten, war nicht möglich, daher wurde für die Analyse das Silbersalz folgendermassen dargestellt.

1 Grm. Ester wurde in der äquivalenten Menge verdünnter Kalilauge (alkoholisch) gelöst, dann etwas überschüssiger Ester zugegeben und mit Wasser stark verdünnt. Auf diese Weise wurde das Bestehen von freiem Alkali in der Lösung wiederum vermieden. Die filtrirte Lösung wurde dann mit Silbernitratlösung versetzt, und es fiel ein flockiger, orangefarbiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet als amorphes Pulver analysirt wurde.

0,2290 Grm. Substanz gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,0680 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	29,27	29,66 %.

Die Analyse des Meta-Silbersalzes war leichter durchführbar, da dasselbe bei vorsichtigem Erhitzen ruhig abbrannte. Das Para-Silbersalz jedoch brennt stürmisch ab unter starkem Aufblähen der ganzen Masse. Es musste daher sehr vorsichtig

von oben erhitzt werden, so dass die Wärmestrahlung des glühenden Deckels die Verbrennung bewirkte. Das Kalisalz verpuffte auf dem Platinblech momentan unter Hinterlassung von viel kohligem Rückstand.

Einwirkung von Cyanessigester auf Diazo-ortho-Nitrobenzolchlorid.

Zur Darstellung der Ortho-Verbindungen wurde ebenfalls das oben angegebene Verfahren angewandt und lieferte dieselben günstigen Resultate. Das Rohprodukt fiel direct in Blättchen krystallisirt aus und wurde gereinigt, abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt hatte den Schmelzp. 124°–125° und wurde analog den vorhergehenden Produkten behandelt. Von der filtrirten alkoholischen Kalisalzlösung wurde ein Theil in überschüssige, verdünnte, wässrige Salzsäure gegossen, wodurch ein hellgelber, ziemlich grobkörniger Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, gewaschen und getrocknet den Schmelzp. 120° bis 122° zeigte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol zu wiederholten Malen wurde die Substanz in ziemlich grossen, anscheinend triklinen Krystallen von schuppenartiger Form erhalten und zeigte in diesem reinen Zustand einen Schmelzpunkt von 116°. Durch Erhitzen der Substanz auf 130° und nachheriges Erkalten wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Erst beim Erhitzen auf 160° änderte sich der Verflüssigungspunkt und ergab sich nach dem Erkalten als 145°—146° Demnach scheint hier wiederum die labile (α)-Modification vorzuliegen, welche durch Erhitzen auf 160° in die stabile übergeht. Um diese stabile (β)-Verbindung zu erhalten, wurde in den andern Theil der Kalisalzlösung wiederum CO_2 eingeleitet und mit Wasser stark verdünnt. Der nach längerer Zeit ausgefallene Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und getrocknet und schmolz dann bei 145°. Er löste sich ebenso wie der HCl-Niederschlag leicht in Alkohol und Benzol und wurde aus Benzol in wunderbar glänzenden, prächtig ausgebildeten, monoklinen Prismen von erheblicher Grösse krystallisirt erhalten. Die Krystalle zeigten eine ganz besondere Neigung zur Zwillingsbildung. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ergab sich als 146°. Demnach scheinen auch hier

wieder die beiden isomeren Modificationen vorzuliegen, deren eine, (α), bei 116° schmelzend, durch Erhitzen auf 160° in die andere, (β), bei 146° schmelzend, übergeführt wurde. Die fein zerriebenen und bei 110° getrockneten Substanzen (durch Toluoldampf erhitztes Luftbad wegen des wenig höher liegenden Schmelzpunktes der α-Verbindung) wurden analysirt und ergaben die folgenden Werthe. (Verbrennung wieder im offnen Rohr (CuO) und mit Porzellanschiffchen vorgenommen.)

1. 0,1870 Grm. Substanz (β-Verbindung, bei 146° schmelzend) gaben 0,0625 Grm. H_2O und 0,3485 Grm. CO_2.

2. 0,1705 Grm. der β-Verbindung gaben bei der Stickstoffbestimmung 32,2 Ccm. N bei 17° und 754 Mm.

3. 0,2550 Grm. der α-Verbindung gaben bei der Stickstoffbestimmung 48,6 Ccm. N bei 19° und 753 Mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		β-Verbind.:	α-Verbind.:
H	3,82	3,71 %	—
C	50,38	50,82 „	—
N	21,37	21,70 „	21,65 %.

Die Analysen ergaben also wiederum dasselbe Resultat, dass in den beiden Verbindungen die isomeren Substanzen der Ortho-Reihe vorliegen. Das Molekül hat wiederum, wie sich aus der Farbe der Lösung des Esters in alkoholischem Kali ergiebt, einen sauren Charakter, der sich durch Bildung von Salzen bestätigte. Analog den vorhergehenden Fällen wurden auch hier Löslichkeitsbestimmungen in Bezug auf Benzol vorgenommen und ergaben ein ganz abweichendes, interessantes Resultat. Es enthielten:

3,35 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der β-Verbindung in Benzol 0,12 Grm. Substanz.

3,01 Grm. bei 18° gesättigter Lösung der α-Verbindung in Benzol 0,26 Grm. Substanz.

Demnach lösen bei dieser Temperatur von der

	β-Verbindung:	α-Verbindung:
100 Grm. Benzol	3,75 Grm.	9,49 Grm.

Also ein Verhältniss der Löslichkeit der β-Verbindung zu der der α-Verbindung etwa wie 4 : 9. Eine als möglich zu vermuthende Ueberführung der Ortho-Verbindung in die Para-Modification, wie z. B. bei der Phenolmonosulfosäure, fand beim Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen nicht statt.

Salze.

Der Ester löste sich in alkoholischer, verdünnter Kalilauge leicht mit intensiv dunkelrother, congoartiger Farbe unter Bildung des Kalisalzes. Das Salz wurde aus der heissen, concentrirten, alkoholischen Lösung bei der Abkühlung in prachtvoll metallisch glänzenden, violettbraunen Blättchen krystallisirt erhalten, die keinen Krystallwassergehalt zeigten. Von dem reinen, mehrmals umkrystallisirten Kalisalz wurde 1 Grm. in destillirtem Wasser gelöst (wiederum Zusatz von freiem Ester) und die Lösung wurde kalt mit Silbernitratlösung versetzt, wodurch das schmutzig gelb aussehende Silbersalz in dicken Flocken ausfiel. Abgesaugt und gewaschen wurde es nach dem Trocknen analysirt und zwar gaben

0,3990 Grm. Substanz 0,1170 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	29,27	29,33 %.

Das Ortho-Silbersalz zeigte nicht den explosiven Charakter des Para-Salzes, sondern verkohlte ruhig unter trockner Destillation.

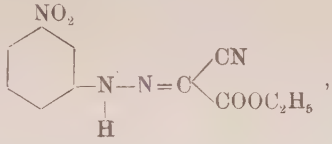
In den Salzen zeigt sich wieder der Einfluss der Stellung der Substituenten auf die Färbung. Das Meta-Kalisalz ist orangefarbig, die Lösung dunkelgelb, das Ortho-Kalisalz ist braunviolett und in Lösung congoroth, das Para-Kalisalz ist blauviolett und in Lösung violettroth. Ebenso ist ein Unterschied in der Färbung der Silbersalze zu beobachten, die auch in der Reihenfolge Meta-, Ortho-, Para-, zunimmt an Intensität. Das Para-Kalisalz wird am schwersten von CO_2 zerlegt, das Ortho-Salz am leichtesten.

Constitution und Bezeichnung.

Um die Constitution des Meta-Produktes zu erforschen, wurde der äthylirte Ester mit verdünnter, wässriger Salzsäure im Druckrohr während 3 Stunden auf 120°—130° gehalten. Die Bräunung des Rohrinhaltes zeigte die Umsetzung an. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, und der Inhalt in Wasser heiss gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedenen Flocken wurden in 96procentigem Alkohol gelöst (nach dem Absaugen). Die auf dem

Uhrglase eingedampfte Lösung schied am Rande kleine, braune Kryställchen ab.[1]) Einige davon in Bezug auf den Schmelzpunkt untersucht, ergaben als solchen 61°—63°. Das von Nölting und Stricker[2]) auf andere Weise dargestellte Mono-Aethyl-meta-Nitroanilin schmilzt bei 59°—60°. Es ist also als sicher anzunehmen, dass in dem Zerlegungsprodukt dieses äthylirte Nitroanilin vorliegt, zumal da das einfache Meta-Nitroanilin erst bei 114° schmilzt. Demgemäss muss das Aethylprodukt des Esters die Aethylgruppe am Stickstoff der ursprünglichen Amidogruppe des Ausgangsmaterials enthalten haben, und es ergiebt sich daraus die Formulirung und Bezeichnung der β-Verbindungen und deren Derivaten als die folgende:

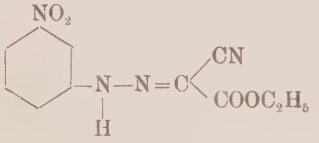
m-β-Verbindung (Schmelzp. 124°—125°) =



zu benennen als

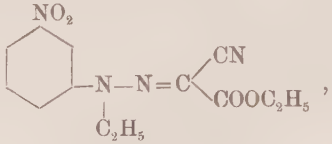
meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

m-Kaliumsalz =



Kalium-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

m-Aethylderivat =

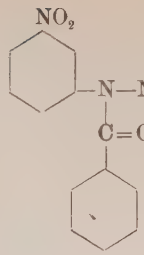


Aethyl-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

[1]) Beim Destilliren mit Wasserdampf ging das Produkt über und zeigte einen eigenthümlichen zimmtartigen Geruch. Der ätherische Extract des Destillates schied ebenfalls beim Verdunsten auf dem Uhrglase Kryställchen von demselben Schmelzpunkt ab.

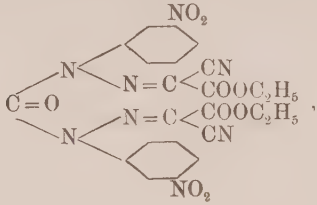
[2]) Ber. **19**, 546.

m-Benzoylderivat =



Benzoyl-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

Produkt der Einwirkung von $COCl_2$ auf das m-Kaliumsalz =



Carbonyl-di-meta-Nitrophenylhydrazoncyanessigester.

Die Benennung der Para- und Ortho-Verbindungen würde sich in derselben Weise am besten vornehmen lassen. Ueber die Constitution der labilen Verbindungen konnte in keinem der erwähnten Fälle etwas Positives nachgewiesen werden. Es giebt in jedem Falle nur ein Kalisalz, und davon lässt sich natürlich nur eine Art von Derivaten darstellen.

Die gewonnenen Resultate zeigen als Merkwürdigkeit, dass zunächst bei der Meta-Reihe die α-Verbindung hoch, die β-Verbindung niedrig schmilzt, während die Para- und Ortho-Derivate das umgekehrte Verhalten zeigen. Ferner ergiebt sich, dass die Para-Verbindung am leichtesten die Umwandlung der α-Modification in die β-Verbindung vor sich gehen lässt, schwerer die Meta-, am schwersten die Ortho-Verbindung. Die Krystallisationsfähigkeit nimmt zu in der Reihenfolge: Para-, Meta-, Ortho-Verbindung. Die Löslichkeit in Benzol in derselben Weise. Bei den Schmelzpunkten ist die Differenz zwischen den Verflüssigungsgrenzen der jeweiligen α- und β-Verbindung am geringsten in der Meta-Reihe, am grössten in der Ortho-Reihe. Eine Nebeneinanderstellung der Schmelzpunkte und Löslichkeiten in Benzol giebt uns nur die Regelmässigkeit, dass die Löslichkeit zunimmt mit abnehmendem

Schmelzpunkt sowohl des Condensationsproduktes wie des Ausgangsmaterials. Die Constitution der β-Verbindungen ist bewiesen durch die Spaltung des Meta-Aethylproduktes, und da die gleichen physikalischen Erscheinungen beim Schmelzen, d. h. die Ueberführbarkeit der α- in die β-Modification, bei allen drei Reihen auftreten, so ist anzunehmen, dass auch die anderen β-Verbindungen als Hydrazone aufzufassen sind. Das Verhalten der wässrigen Kalisalzlösungen (1 : 300) vor dem Spectroskop war interessant. Eine 10 Mm. starke Schicht der angegebenen Lösungen von den drei Kalisalzen absorbirte:

Meta-Salz: Blau und Violett vollständig.

Para-Salz: Gelb, Grün, Blau und Violett vollständig, Orange theilweise.

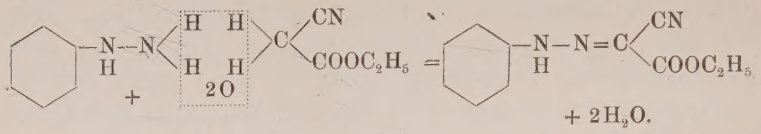
Ortho-Salz: Orange, Gelb, Grün, Blau und Violett vollständig.

Polarimetrisch untersucht ergaben sich alle drei Kalisalze, wie zu erwarten war, als inactiv.

	Schmelzp. des Esters	Schmelzp. des ursprüngl. Anilins	Löslichkeit in 100 Grm. Benzol bei 18°	Farbe des entwässert	Kali-Salzes in Lösung
Ortho-Verb. α	116°	71°	9,49 Grm.	braun-violett	dunkelroth
Ortho-Verb. β	146°		3,75 „		
Meta-Verb. α	137°	114°	0,484 Grm.	intensiv roth	orange
Meta-Verb. β	125°		5,705 „		
Para-Verb. α	168°	147°	0,16 Grm.	blau-violett	violettroth mit brauner Fluoresc.
Para-Verb. β	184°		0,51 „		

Weitere Untersuchungen, sowohl in Bezug auf Einwirkung von Reductionsmitteln auf die vorgenannten Ester, wie auch über Einwirkung von Cyanessigester auf Diazophenole sind im Gange. Um für Krückeberg's Phenylhydrazoncyanessigester noch einen Beweis zu bringen, versuchte ich, ihn zu erhalten durch gleichzeitige milde Oxydation von Phenylhydrazin und Cyanessigester unter Eiskühlung und starkem Rühren sowohl mit Kaliumpermanganat, wie auch mit Ferricyankalium und

mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung. Im letzteren Falle trat Geruch von Benzol[1]) auf und ein gelber Niederschlag, welcher jedoch nicht mit Krückeberg's Hydrazon zu identificiren war. Ebenso waren die beiden anderen Versuche erfolglos. Die Reaction war gedacht in folgender Weise:



In dem Manganschlamm war eine gelbe, alkohollösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz enthalten, welche jedoch bei 66°—67° schmolz, nicht wie der Phenylhydrazoncyanessigester bei 82°. Ferricyankalium gab ebenfalls kein Resultat.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle allen meinen hochverehrten Lehrern, namentlich den Herren Prof. Schmitt, Hempel, Toepler, Möhlau, Hartig, Geinitz und Vater meinen verbindlichsten Dank für die freundlichst gewährte Unterstützung und Förderung meines Studiums auszusprechen.

Insbesondere ist es mir ein Bedürfniss, Herrn Prof. Dr. Ernst von Meyer für das jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen und die gütige Unterstützung durch Rath und That bei Ausführung vorstehender Arbeit meinen aufrichtigsten und wärmsten Dank abzustatten.

---

[1]) Wurster, Phenylhydrazin u. Wasserstoffsuperoxyd, Ber. **20**, 2633.